

10/542941
PCT/JP2004/001514

Rec'd by PTO 21 JUL 2005

12.2.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

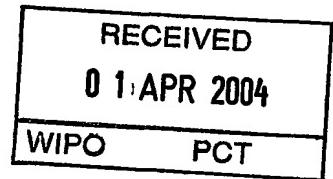
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月14日

出願番号
Application Number: 特願2003-037399

[ST. 10/C]: [J.P 2003-037399]

出願人
Applicant(s): 高砂香料工業株式会社

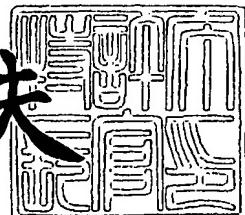


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月18日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DT10J961

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 13/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4番11号 高砂香料工業
株式会社 総合研究所内

【氏名】 鈴木 憲

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4番11号 高砂香料工業
株式会社 総合研究所内

【氏名】 堀 容嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000169466

【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077012

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩谷 龍

【電話番号】 06-4796-1300

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066372

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

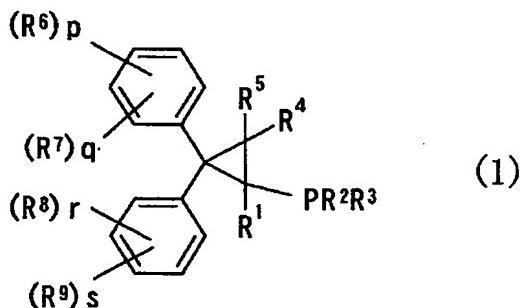
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホスフィン化合物、中間体、パラジウム錯体、不飽和化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁴及びR⁵は、それぞれ同一あるいは異なる場合は異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基または置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ同一であっても異なる場合は異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基及び炭素数1～2のハロゲン化アルキル基を表し、R⁶とR⁷又はR⁸とR⁹が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基又はメチレンジオキシ基を形成していてもよい。p、q、r及びsは、それぞれ0～5の整数であり、p+q及びr+sは、それぞれ0～5の範囲の整数である。)で表されるホスフィン化合物。

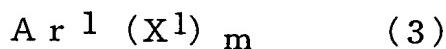
【請求項2】 請求項1記載のホスフィン化合物にパラジウム化合物を作用させて製造されるパラジウムーホスフィン錯体。

【請求項3】 パラジウム化合物が、4価、2価及び0価のパラジウム塩又はパラジウム錯体である請求項2記載のパラジウムーホスフィン錯体。

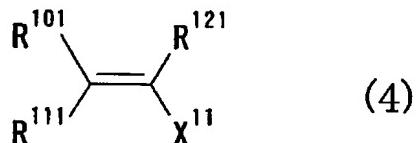
【請求項4】 請求項2又は3記載のパラジウムーホスフィン錯体を触媒として用いることを特徴とする不飽和化合物の製造方法。

【請求項5】 下記一般式(3)又は下記一般式(4)

【化2】



【化3】



(式(3)中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^1 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。 m は1～4の整数を表す。)

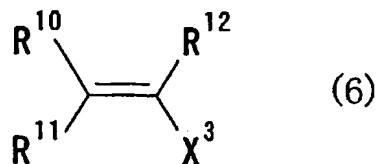
式(4)中、 R^{101} 、 R^{111} 及び R^{121} は同一あるいは異なるが直鎖あるいは分岐してもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、 X^{11} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。)

で表される不飽和化合物と、下記一般式(5)又は(6)

【化4】



【化5】

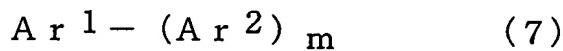


(式(5)中、 A_r^2 は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^2 はB(OR^{13}) (OR^{14})、 $S_n(R^{15})_3$ 、 MgX 、 ZnX 、 $Al(R^{15})_2$ 又は Li を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び X は、下記と同意義。

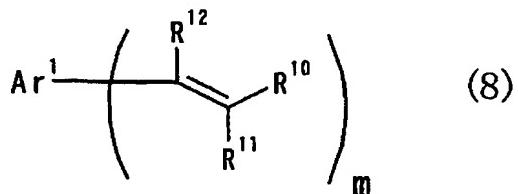
式(6)中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一あるいは異なるは異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、 R^{10} と R^{12} で単結合を形成し二重結合と一緒にになって三重結合を形成してもよい。 X^3 は、水素原子、B(OR^{13}) (OR^{14})、 $S_n(R^{15})_3$ 、 MgX 、 ZnX 、 $Al(R^{15})_2$ 又は Li を表し、 R^{13} 及び R^{14} は同一あるいは異なるは異なってもよく、水素原子又は直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～4のアルキル基を表すか、また R^{13} と R^{14} とが一緒にになってエチレン基又は1, 2-ジメチルエチレン基を表し、 R^{15} は直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～4のアルキル基を表し、 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。)

で表される不飽和結合を有する化合物を反応させ、下記一般式(7)、(8)、(9)又は(10)、

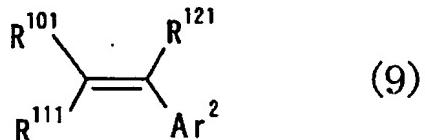
【化6】



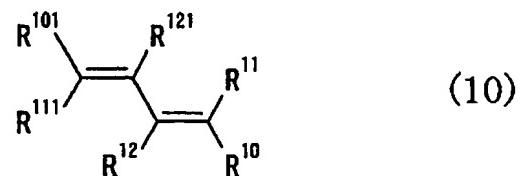
【化7】



【化8】



【化9】



(式中、Ar¹、Ar²、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁰¹、R¹¹¹、R¹²¹及びmは、前記と同じ意味を表す。)

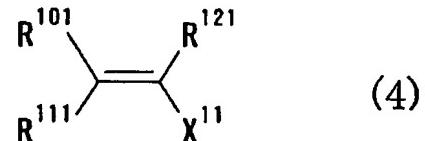
で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】下記一般式(3)又は下記一般式(4)

【化10】



【化11】



(式(3)中、Ar¹は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、X¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。mは1～4の整数を表す。)

式(4)中、R¹⁰¹、R¹¹¹及びR¹²¹は同一あるいは異なる場合であっても

よく、水素原子、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、X¹¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。)

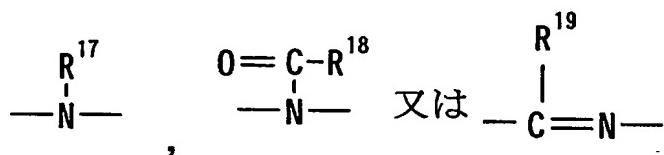
で表される不飽和化合物と、下記一般式(11)

【化12】



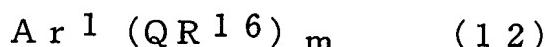
(式中、R¹⁶は、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表し、Qは酸素原子、

【化13】

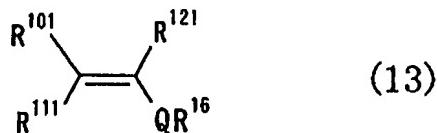


を表す。R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は水素原子、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表し、R¹⁶とR¹⁷とが一緒になって置換基を有してもよい2価の芳香環を形成してもよい。)で表される酸素化合物又は窒素化合物を反応させ、下記一般式(12)又は(13)

【化14】



【化15】



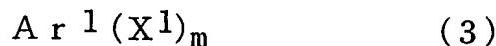
(式中、Ar¹、Q、R¹⁶、R¹⁰¹、R¹¹¹、R¹²¹及びmは、前記と

同じ意味を表す。)

で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項7】 下記一般式(3)

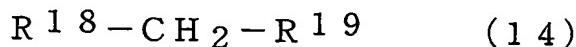
【化16】



(式中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^1 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。 m は1～4の整数を表す。)

で表される芳香族化合物と、下記一般式(14)

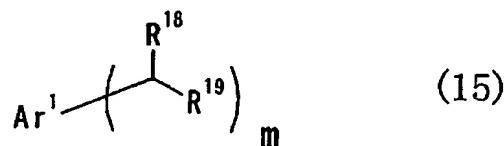
【化17】



(式中、 R^{18} は水素、 CO_2R^{20} 、 $C(=O)R^{21}$ 又はシアノ基を表し、 R^{19} は CO_2R^{22} 、 $C(=O)R^{23}$ 又はシアノ基を表す。 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。)

で表されるカルボニル化合物あるいはシアノ化合物を反応させ、下記一般式(15)、

【化18】



(式中、 Ar^1 、 R^{18} 、 R^{19} 及び m は、前記と同じ意味を表す。)

で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項8】 塩基の存在下に行うことを行なうことを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の不飽和化合物の製造方法。

【請求項9】 下記一般式(3)

【化19】

$\text{Ar}^1 (\text{X}^1)_m$ (3)

(式中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^1 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。 m は1～4の整数を表す。)

で表される芳香族化合物を、一酸化炭素と下記一般式(16)

【化20】

$\text{R}^2 \text{C}_2\text{O}_2\text{H}$ (16)

(式中、 R^2 は直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で表されるアルコールと反応させ、下記一般式(17)

【化21】

$\text{Ar}^1 (\text{CO}_2\text{R}^2)^m$ (17)

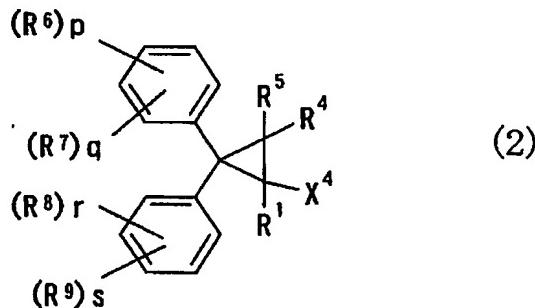
(式中、 Ar^1 、 R^2 および m は、前記と同様の意味を表す。)

で表されるカルボン酸エステルを得ることを特徴とする請求項4記載の製造方法

。

【請求項10】 下記一般式(2)

【化22】



(式中、 R^1 は、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ同一あるいは異なる直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 X^4 は

ハロゲン原子を表す。R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基又は炭素数1～2のハロゲン化アルキル基を表し、R⁶とR⁷又はR⁸とR⁹が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチレンジオキシ基を形成していてもよい。p、q、r及びsは、それぞれ0～5の整数であり、p+q及びr+sは、それぞれ0～5の範囲の整数である。)

で表されるハロゲン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホスフィン化合物、およびその合成中間体、該ホスフィン化合物にパラジウム化合物を作用させることにより得られるパラジウムーホスフィン錯体に関する。また、本発明は、該パラジウムーホスフィン錯体を触媒とする不飽和化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、数多くの遷移金属錯体が有機合成反応の触媒として使用されている。それら触媒の性能あるいは活性を発現させる因子として、中心金属である遷移金属種以外に配位子が重要な役割を果たしており、例えばホスフィン化合物は多数のものが開発され、また、極めて重要な役割を担っている。（例えば非特許文献1参照）

【0003】

しかしながら、多種多様な反応または反応基質に対して、最適な触媒を構築することは重要であるが、触媒を構成する金属種とホスフィン配位子との組み合わせは複雑である。従って、現在までに開発してきたホスフィン配位子を用いても、触媒活性等が不十分である等、実際の工業化に当たっては問題がある場合が

あり、新規なホスフィン配位子を開発することが望まれている。

【0004】

【非特許文献1】

辻二郎著、「遷移金属が拓く有機合成～その多彩な反応形式と最新の成果」、
化学同人、1997年10月

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、種々の触媒反応に有用な新規配位子を提供し、さらに、この配位子を含む触媒を用いて、医農薬の中間体、有機電子材料として重要な不飽和化合物を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、シクロプロパン骨格を有する新規なホスフィン化合物を見いだし、さらに、このホスフィン化合物とパラジウム化合物とからなる錯体が、不飽和化合物の合成において極めて有效であり、短時間で効率良く、不飽和化合物、特に芳香族化合物を製造できることを見出し、更に検討を重ねて本発明を完成した。

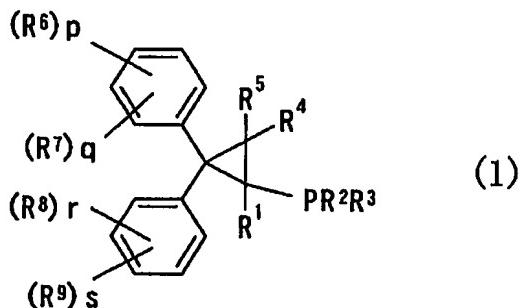
また、該シクロプロパン骨格を有するホスフィン化合物を合成するための新規中間体も創製した。

【0007】

すなわち、本発明は以下の各発明を包含する。

1. 下記一般式 (1)

【化23】



(式中、R¹は、水素原子、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基または置換基を有してもよいフェニル基を表し、R²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基または置換基を有してもよいフェニル基を表し、R⁴及びR⁵は、それぞれ同一あるいは異なるいてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基または置換基を有してもよいフェニル基を表し、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ同一であっても異なるいてもよく、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基又は炭素数1～2のハロゲン化アルキル基を表し、R⁶とR⁷又はR⁸とR⁹が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基又はメチレンジオキシ基を形成してもよい。p、q、r及びsは、それぞれ0～5の整数であり、p+q及びr+sは、それぞれ0～5の範囲の整数である。)で表されるホスフィン化合物。

2. 前記1に記載のホスフィン化合物にパラジウム化合物を作用させて製造されるパラジウムーホスフィン錯体。

3. パラジウム化合物が、4価、2価及び0価のパラジウム塩又はパラジウム錯体である前記2記載のパラジウムーホスフィン錯体。

4. 前記2又は3記載のパラジウムーホスフィン錯体を触媒として用いることを特徴とする不飽和化合物の製造方法。

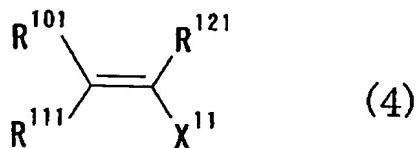
【0008】

5. 下記一般式(3)又は下記一般式(4)

【化24】



【化25】



(式(3)中、Ar¹は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、X¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。mは1～4の整数を表す。

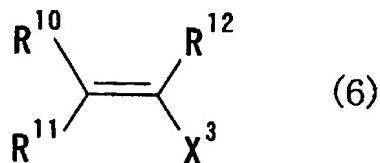
式(4)中、R¹⁰¹、R¹¹¹及びR¹²¹は同一あるいは異なるは異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、X¹¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。)

で表される不飽和化合物と、下記一般式(5)又は(6)

【化26】



【化27】



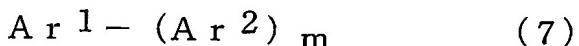
(式(5)中、Ar²は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、X²はB(O₁₃) (O₁₄)、S_n(R₁₅)₃、MgX、ZnX、Al(R₁₅)₂又はLiを表す。R₁₃、R₁₄、R₁₅及びXは、下記と同意義。

式(6)中、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一あるいは異なるは異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6

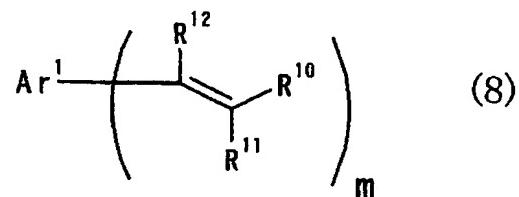
のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐してもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、R¹⁰とR¹²で単結合を形成し二重結合と一緒にになって三重結合を形成してもよい。X³は、水素原子、B(O R¹³) (O R¹⁴)、Sn(R¹⁵)₃、Mg X、Zn X、Al(R¹⁵)₂又はLiを表し、R¹³及びR¹⁴は同一あるいは異なるが異なってもよく水素原子又は直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～4のアルキル基を表すか、又R¹³とR¹⁴とが一緒にあってエチレン基又は1, 2-ジメチルエチレン基を表し、R¹⁵は直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。)

で表される不飽和結合を有する化合物を反応させ、下記一般式(7)、(8)、(9)又は(10)

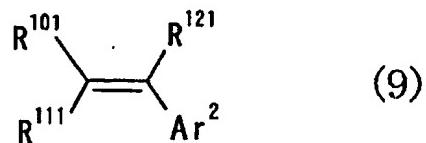
【化28】



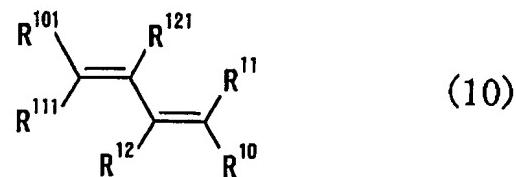
【化29】



【化30】



【化31】



(式中、Ar¹、Ar²、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁰¹、R¹¹¹、R¹²¹、R¹⁰)

R^{21} 及び m は、前記と同じ意味を表す。)

で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする前記4記載の製造方法。

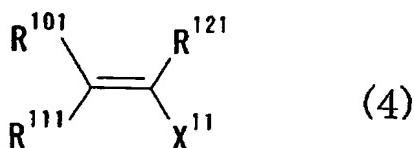
【0009】

6. 下記一般式(3)又は下記一般式(4)

【化32】



【化33】



(式(3)中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^1 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。 m は1～4の整数を表す。)

式(4)中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一あるいは異なるは異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシカルボニル基又はシアノ基を表し、 X^{11} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。)

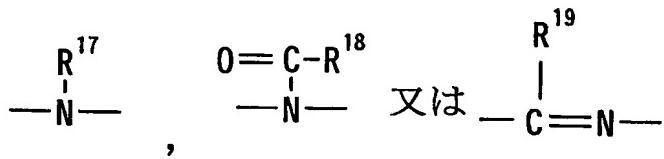
で表される不飽和化合物と、下記一般式(11)

【化34】



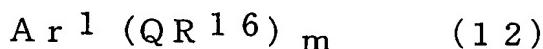
(式中、 R^{16} は、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 Q は酸素原子、

【化35】

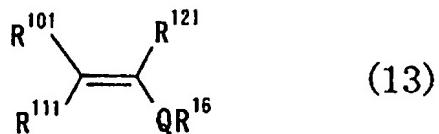


を表す。R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよく置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、R¹⁶とR¹⁷とが一緒になって置換基を有してもよい2価の芳香環を形成してもよい。)で表される酸素化合物又は窒素化合物を反応させ、下記一般式(12)又は(13)

【化36】



【化37】



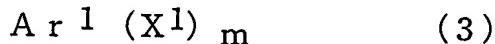
(式中、Ar¹、Q、R¹⁶、R¹⁰¹、R¹¹¹、R¹²¹及びmは、前記と同じ意味を表す。)

で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする前記4記載の製造方法。

【0010】

7. 下記一般式(3)

【化38】



(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、X¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。mは1～4の整数を表す。)

で表される芳香族化合物と、下記一般式(14)

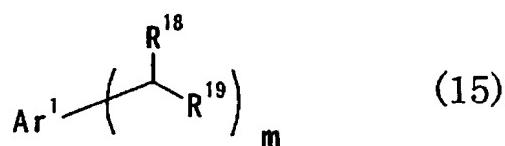
【化39】



(式中、 R^{18} は水素、 CO_2R^{20} 、 $C(=O)R^{21}$ 又はシアノ基を表し、 R^{19} は CO_2R^{22} 、 $C(=O)R^{23}$ 又はシアノ基を表す。 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。)

で表されるカルボニル化合物あるいはシアノ化合物を反応させ、下記一般式(15)、

【化40】



(式中、 Ar^1 、 R^{18} 、 R^{19} 及び m は、前記と同じ意味を表す。)

で表される不飽和化合物を製造することを特徴とする前記4記載の製造方法。

【0011】

8. 塩基の存在下に行うことを行なうことを特徴とする前記4～7のいずれかに記載の不飽和化合物の製造方法。

9. 下記一般式(3)

【化41】



(式中、 Ar^1 は、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表し、 X^1 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はパラトルエンスルホニルオキシ基を表す。 m は1～4の整数を表す。)

で表される芳香族化合物を、一酸化炭素と下記一般式(16)

【化42】



(式中、 R^{24} は直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で表されるアルコールと反応させ、下記一般式（17）

【化43】



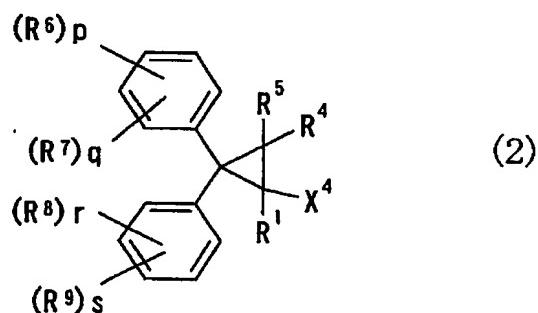
（式中、 Ar^1 、 R^{24} および m は、前記と同様の意味を表す。）

で表される不飽和カルボン酸エステルを得ることを特徴とする前記4記載の製造方法。

【0012】

10. 下記一般式（2）

【化44】



（式中、 R^1 は、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ同一あるいは異なる場合でもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 X^4 はハロゲン原子を表す。 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ同一であっても異なる場合でもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基又は炭素数 1 ~ 2 のハロゲン化アルキル基を表し、 R^6 と R^7 又は R^8 と R^9 が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチレンジオキシ基を形成していてもよい。 p 、 q 、 r 及び s は、それぞれ 0 ~ 5 の整数であり、 $p + q$ 及び $r + s$ は、それぞれ 0 ~ 5 の範囲の整数である。）

で表されるハロゲン化合物。

【0013】

以下、本発明のホスフィン化合物について説明する。本発明の一般式（1）で表されるホスフィン化合物において、R¹は、水素原子、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基である。

【0014】

直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【0015】

炭素数5～7のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0016】

置換基を有していてもよいフェニル基としては、該フェニル基上の少なくとも一つの水素原子が置換基によって置換されてもよいフェニル基が挙げられ、該置換基としては直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基及び炭素数1～2のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

【0017】

直鎖あるいは分岐してもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が

挙げられる。

【0018】

炭素数5～7のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0019】

直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0020】

炭素数1～3のジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-プロピル)アミノ基、ジイソプロピルアミノ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及び沃素原子が挙げられ、炭素数1～2のハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等が挙げられる。

【0021】

R²およびR³は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基である。

直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【0022】

炭素数5～7のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基等

が挙げられる。

【0023】

置換基を有していてもよいフェニル基としては、該フェニル基上の少なくとも一つの水素原子が置換基によって置換されてもよいフェニル基が挙げられ、該置換基としては直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、ベンジル基、ナフチル基及び炭素数1～2のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0024】

直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【0025】

炭素数5～7のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0026】

直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0027】

炭素数1～3のジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（n-プロピル）アミノ基、ジイソプロピルアミノ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及び溴素原子が挙げられ、炭素数1～2のハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペントフルオロ

エチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等が挙げられる。

【0028】

R⁴及びR⁵は、それぞれ、同一あるいは異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、具体的には前記と同様のものが挙げられる。

【0029】

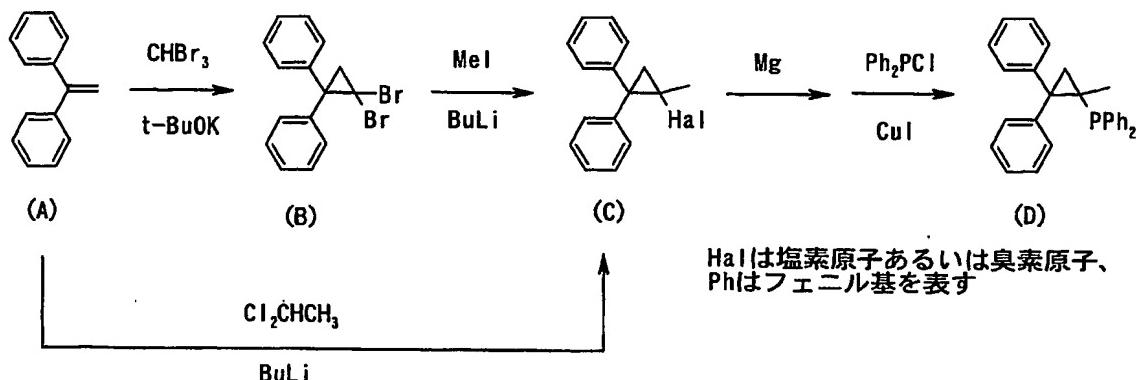
R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、ベンジル基、ナフチル基又は炭素数1～2のハロゲン化アルキル基を表し、具体的には前記と同様のものが挙げられる。

また、R⁶とR⁷又はR⁸とR⁹が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基又はメチレンジオキシ基を形成してもよい。該縮合環としてはR⁶とR⁷又はR⁸とR⁹とがそれ結合しているフェニル基と一緒にになって、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、キノリン環等が挙げられる。

【0030】

本発明の一般式(1)で表されるホスフィン化合物は、例えば具体的には以下の方法で製造することができる。ただし、本発明はこの方法により限定されるものではない。

【化45】



【0031】

1, 1-ジフェニルエチレン（A）とtert-ブロトキシカリウム及びブロモホルムを反応させることにより得られるジブロモシクロプロパン化合物（B）に、n-ブチルリチウムおよびヨウ化メチルを作用させモノブロモシクロプロパン化合物（C）を得るか、あるいは別法として1, 1-ジフェニルエチレン（A）に1, 1-ジクロロエタンとn-ブチルリチウムを作用させモノクロロシクロプロパン化合物（C）を得、これに金属マグネシウムを作成させシクロプロピルマグネシウムハライドとし、これにヨウ化銅存在下、ジフェニルホスフィンクロライドを反応させることにより本発明ホスフィン化合物の中の一つである2, 2-ジフェニル-1-(ジフェニルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンを得る事ができる。

【0032】

また、上記方法において本発明ホスフィン化合物を得る工程で経由する中間体であるジアリールモノハロゲノシクロプロパン化合物（C）は、本発明のホスフィン化合物を合成する上で有用な中間体である。このジアリールモノハロゲノシクロプロパン化合物（C）に金属リチウム、アルキルリチウムあるいは金属マグネシウムを作成させシクロプロピルリチウム誘導体あるいはシクロプロピルマグネシウムハライド誘導体とし、種々のクロロホスフィン誘導体と反応させることにより好適に本発明のホスフィン化合物を合成することができる。

【0033】

さらに本発明ホスフィン化合物および中間体のモノハロゲノシクロプロパン化

合物の製造法を説明する。

上記の本発明のホスフィン化合物を製造する工程において、ジアリールジハロゲノシクロプロパン類（B）は、ジアリールエチレン類（A）とハロホルム類を塩基の存在下で反応させることにより得られる。

ハロホルム類の使用量は、ジアリールエチレン類（A）に対し、好ましくは約0.1～10倍モル、特に好ましくは約0.5～4倍モルとするとよい。

反応溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤が挙げられるが、好ましくはペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶剤を用いるとよい。また、溶媒の使用量は、ジアリールエチレン類（A）に対し、好ましくは約0.2～30倍容量、特に好ましくは約0.5～10倍容量とするとよい。

反応は、通常窒素ガス或いはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる。また、本反応において、反応時間は、通常10分～30時間程度、好ましくは30分～16時間程度であり、反応温度は、通常-80～100℃程度、好ましくは-20～60℃程度で行われて反応は終了するが、これらの条件は使用されるジアリールエチレン類（A）やハロホルム類などの種類及び量により適宜変更されうる。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的とする化合物を得ることができる。

【0034】

上記の工程において、ジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）はジアリールジハロゲノシクロプロパン類（B）と、ハロゲン化物またはジメチル硫酸を有機リチウム等の有機金属化合物の存在下で反応させることにより得られる。

有機リチウム化合物の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられるが、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムが好ましい。また、有機リチウム化合物の使用量は、ジアリールジハロゲノシクロプロパン類（B）に対

し、好ましくは約0.4～3.0倍モル、特に好ましくは約0.8～1.5倍モルとするとよい。

反応溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤が挙げられるが、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフランを用いるとよい。また、溶媒の使用量は、ジアリールジハロゲノシクロプロパン類（B）に対し、好ましくは約1.0～50倍容量、特に好ましくは約2.0～25倍容量とするとよい。

反応は、通常窒素ガス或いはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる。また、反応時間は、通常10分～40時間程度、好ましくは30分～18時間程度であり、反応温度は、通常−120～100℃程度、好ましくは−80～60℃程度で行われるが、これらの条件は使用されるジアリールジハロゲノシクロプロパン類（B）やハロゲン化物などの種類及び量により適宜変更されうる。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的とする化合物を得ることができる。

【0035】

更に、上記の工程において、ジハロゲン化物を用いるジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）はジアリールエチレン類（A）と、ジハロゲン化物（例えば、1,1-ジクロロエタン、1,1-ジブロモエタン）を有機リチウム等の有機金属化合物の存在下で反応させることにより得られる。

有機リチウム化合物の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられるが、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムが好ましい。また、有機リチウム化合物の使用量は、ジアリールエチレン類（A）に対し、好ましくは約0.4～20倍モル、特に好ましくは約0.8～10倍モルとするとよい。

反応溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤が挙げられるが、好ましくはジエチルエーテル、テトラヒドロフランを用いるとよい。

また、溶媒の使用量は、ジアリールエチレン類（A）に対し、好ましくは約1.0～5.0倍容量、特に好ましくは約2.0～2.5倍容量とするよい。

反応は、通常窒素ガス或いはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる。また、反応時間は、通常10分～40時間程度、好ましくは30分～18時間程度であり、反応温度は、通常−120～120℃程度、好ましくは−80～60℃程度で行われるが、これらの条件は使用されるジアリールエチレン類（A）やジハロゲン化物などの種類及び量により適宜変更されうる。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的とする化合物を得ることができる。

【0036】

上記の工程において本発明のホスフィン化合物類（D）は、ジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）をリチウム、マグネシウムといった金属と反応させシクロプロピルリチウム類、あるいはシクロプロピルマグネシウムハライド類とし、これにクロロホスフィン類を反応させることにより得られる。

使用される金属の具体例としては、リチウム、マグネシウム等が挙げられる。リチウムを用いる場合は、基質のジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）に対して、リチウムを好ましくは約0.2～3.0倍モル、特に好ましくは約0.8～1.5倍モルとするとよい。

またマグネシウムを用いる場合は、基質のジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）に対して、マグネシウムを好ましくは約0.2～3.0倍モル、特に好ましくは約0.8～1.5倍モルとするとよい。

反応溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤が挙げられるが、好ましくはジエチルエーテル、テトラヒドロフランを用いるとよい。また、溶媒の使用量は、ジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）に対し、好ましくは約1.0～5.0倍容量、特に好ましくは約2.0～2.5倍容量とするとよい。

本反応は、通常窒素ガス或いはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる。また、本反応において、反応時間は、通常10分～40時間程度、好ましく

は30分～18時間程度であり、反応温度は、通常-120～120℃程度、好ましくは-80～80℃程度で行われるが、これらの条件は使用されるジアリールモノハロゲノシクロプロパン類（C）やクロロホスフィン類の種類及び量により適宜変更されうる。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的とする化合物を得ることができる。

【0037】

このようにして得られる一般式（1）で表される本発明のホスフィン化合物は、配位子としてパラジウム化合物と共にパラジウム-ホスフィン錯体を形成する。

一般式（1）で表される本発明のホスフィン化合物に、パラジウム化合物を作成させることにより得られるパラジウム-ホスフィン錯体は、例えば文献（Y. Uozumi and T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., 1991年、113巻、9887頁又はGregory C. Fuら、J. Am. Chem. Soc., 2001年、123巻、2719頁）記載の方法に従って、本発明のホスフィン化合物と π -アリルパラジウムクロリドダイマー（II）又は本発明のホスフィン化合物とトリス（ジベンジリデンアセトン）二パラジウム（0）を反応させることによって調製できる。

【0038】

使用されるパラジウム化合物の具体例としては、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸カリウム等の4価パラジウム化合物類、塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、酢酸パラジウム（II）、パラジウムアセチルアセトナート（II）、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（II）、ジクロロテトラアンミンパラジウム（II）、ジクロロ（シクロオクター1,5-ジエン）パラジウム（II）、パラジウムトリフルオロアセテート（II）、 π -アリルパラジウムクロリドダイマー（II）等の2価パラジウム化合物類、トリス（ジベンジリデンアセトン）二パラジウム（0）、トリス（ジベンジリデンアセトン）二パラジウムクロロホルム錯体（0）等の0価パラジウム化合物類等が挙げられるが、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジ

ウム(II)、 π -アリルパラジウムクロリドダイマー(II)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウムクロロホルム錯体(0)が好ましい。パラジウム化合物の使用量は、ホスフィン化合物に対し、好ましくは約0.1~8.0倍モル、特に好ましくは約0.2~4.0倍モルとするとよい。

本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ペプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系有機溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。

これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶媒である。

また溶媒の使用量は、ホスフィン化合物に対し、好ましくは約1.0~5.0倍容量、特に好ましくは約2.0~2.5倍容量とするとよい。

本反応は、通常窒素ガス或いはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる。また本反応において、反応時間は、通常10分~40時間程度、好ましくは30分~18時間程度であり、反応温度は、通常-20~160℃程度、好ましくは0~120℃程度で行われるが、これらの条件は使用されるホスフィン化合物とパラジウム化合物の種類及び量により適宜変更されうる。

反応終了後は、通常の後処理を行うことにより、目的とする化合物を得ることができる。

【0039】

上記のようにして、本発明のホスフィン化合物とパラジウム化合物を反応させることにより得られるパラジウム-ホスフィン錯体は、不飽和結合を有する化合物の炭素-炭素結合生成反応（例えばスズキカップリング反応、Stilleカップリング反応、ネギシカップリング反応、ソノガシラカップリング反応、カル

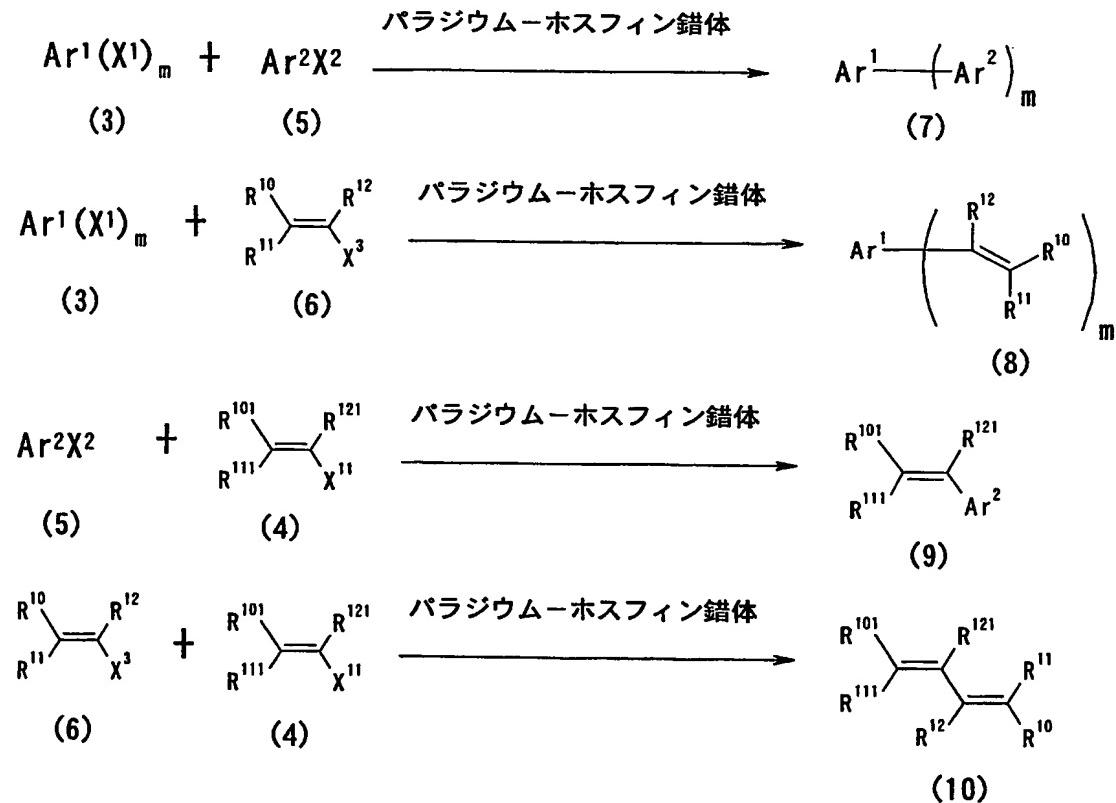
ボニル化合物の α -アリール化反応、アルコキシカルボニル化反応等)、炭素-窒素結合生成反応(例えばアリールアミノ化反応、ビニルアミノ化反応等)あるいは炭素-酸素結合生成反応(例えばアリールエーテル化反応、ビニルエーテル化反応等)において、触媒として利用することができる。

【0040】

以下、本発明のパラジウム-ホスフィン錯体を用いる不飽和化合物の製造方法について説明する。

本発明における不飽和化合物の製造方法の一つは、以下の反応から選択される。

【化46】



【0041】

本発明に使用される一般式(3)で表される(ヘテロ)アリール化合物としては、(ヘテロ)アリールブロマイド類、(ヘテロ)アリールクロライド類、アリールアイオダイド類、(ヘテロ)アリールトリフルオロメタンスルホナート類、(ヘテロ)アリールメタンスルホナート類、(ヘテロ)アリールパラトルエンス

ルホナート類及びハロゲン原子あるいはスルホナート部位を1～4箇所有する（ヘテロ）アリール類等の化合物を挙げることができる。

【0042】

具体的には、プロモベンゼン、1, 4-ジプロモベンゼン、1, 3, 5-トリプロモベンゼン、p-プロモアニソール、p-プロモトルエン、o-プロモフェノール、p-プロモフェノール、2-プロモベンゾトリフルオライド、4-プロモベンゾトリフルオライド、メチルプロマイド、4-プロモフェネチルアルコール、2-プロモ-m-キシレン、2-プロモ-p-キシレン、5-プロモ-m-キシレン、1-プロモ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル、4-プロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、1-プロモ-2-メチルナフタレン、1-プロモ-4-メチルナフタレン、1, 4-ジプロモナフタレン、4, 4'-ジプロモビフェニル、2-プロモチオフェン、2-プロモピリジン、9-プロモフェナントレン、2-プロモフラン、2, 4-ジフルオロプロモベンゼン、2, 4-ジ(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、4-プロモジメチルアミノベンゼン、4-プロモベンゾニトリル、テトラプロモペリレン、ジプロモアンサンスロン等のアリールプロマイド類が挙げられ、前記プロマイド類において、臭素原子の部分を塩素原子あるいはヨウ素原子で置き換えたものも挙げられる。

【0043】

また、スルホナート類としては、前記プロマイド類において臭素原子の部分をトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基及びパラトルエンスルホニルオキシ基で置き換えたものが挙げられる。これらスルホナート類は前駆体であるフェノール類をトリエチルアミン等の塩基の存在下、例えば無水トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸クロライド等のスルホニル化剤で処理することにより容易に得る事ができる。

【0044】

また、本発明において一般式(4)で表される不飽和化合物としては、脱離基として反応に関与するX¹¹が置換している炭素原子と、その隣の炭素原子で二重

結合を形成している化合物、例えばハロゲン化ビニル類縁体やビニルスルホナート類縁体が挙げられ、ハロゲン化ビニル類縁体としてプロマイド化合物を例にすると、

プロモエチレン、1-プロモプロペン、2-プロモプロペン、2-ブロモ-2-ブテン、1-ブロモ-1-ブテン、1-ブロモ-2-ブテン、ブロモシクロペニンテノ、ブロモシクロヘキセン、 α -ブロモスチレン、 β -ブロモスチレン、2, 2-ジフェニル-1-ブロモエチレン、1, 2-ジフェニルブロモエチレン、3-ブロモ-2-ブロペン-1-オール、2-ブロモ-2-ブロペン-1-オール、2-ブロモアクリル酸メチル、2-ブロモアクリロニトリル等が挙げられる。

また、スルホナート類縁体としてトリフルオロメタンスルホナート化合物を例にすると、

トリフルオロメタンスルホニルオキシエチレン、1-トリフルオロメタンスルホニルオキシプロペン、2-トリフルオロメタンスルホニルオキシプロペン、トリフルオロメタンスルホニルオキシシクロヘンテノ、トリフルオロメタンスルホニルオキシシクロヘキセン、1-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-1-メトキシエチレン等が挙げられる。

【0045】

本発明に使用される一般式(5)で表される(ヘテロ)アリール化合物としては、ボロン酸類、ボロン酸エステル類、トリアルキルアリールスズ類、アリールマグネシウムハライド類、アリール亜鉛ハライド類、ジアルキルアリールアルミニウム類およびアリールリチウム類が挙げられる。

ボロン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニルボロン酸、4-メチルフェニルボロン酸、2-チエニルボロン酸、2-フリルボロン酸、2-ピリジルボロン酸、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルボロン酸、2-フルオロフェニルボロン酸、4-クロロフェニルボロン酸、2-ブロモフェニルボロン酸、4-ヨードフェニルボロン酸、2, 4-ジフルオロフェニルボロン酸、4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、3-シアノフェニルボロン酸、4-ホルミルフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸、1-

ナフチルボロン酸、フェロセニルボロン酸、4-ヒドロキシフェニルボロン酸等のボロン酸類および前記したアリールボロン酸類のエステル類（例えば、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ピナコールエステル等）などが挙げられる。

【0046】

トリアルキルアリールスズ類としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニルトリメチルスズ、フェニルトリエチルスズ、フェニルトリブチルスズ、2-メチルフェニルトリブチルスズ、2, 4, 6-トリメチルフェニルトリブチルスズ、4-メトキシフェニルトリブチルスズ、2-ピリジルトリブチルスズ、3-ピリジルトリブチルスズ、2-チエニルトリブチルスズ、3-チエニルトリブチルスズ、2-フリルトリブチルスズ等が挙げられる。

アリールマグネシウムハライド類、アリール亜鉛ハライド類、ジアルキルアリールアルミニウム類およびアリールリチウム類としては、特に限定されるものではないが、例えばフェニルマグネシウムハライド、4-ビフェニルマグネシウムハライド、2-ビフェニルマグネシウムハライド、4-メトキシフェニルマグネシウムハライド、4-メチルフェニルマグネシウムハライド、3-メトキシフェニルマグネシウムハライド、3-メチルフェニルマグネシウムハライド、2-メトキシフェニルマグネシウムハライド、2-メチルフェニルマグネシウムハライド、2-ピリジルマグネシウムハライド、2-チエニルマグネシウムハライド、2-フリルマグネシウムハライド、フェニル亜鉛ハライド、4-ビフェニル亜鉛ハライド、2-ビフェニル亜鉛ハライド、2-メチルフェニル亜鉛ハライド、3-メチルフェニル亜鉛ハライド、4-メチルフェニル亜鉛ハライド、2, 6-ジメチルフェニル亜鉛ハライド、2, 4, 6-トリメチルフェニル亜鉛ハライド、4-メトキシフェニル亜鉛ハライド、2-ピリジル亜鉛ハライド、3-ピリジル亜鉛ハライド、2-チエニル亜鉛ハライド、2-フリル亜鉛ハライド、フェニルジメチルアルミニウム、フェニルジエチルアルミニウム、フェニルジプロピルアルミニウム、フェニルジイソプロピルアルミニウム、フェニルジブチルアルミニウム、フェニルジイソブチルアルミニウム、2-メチルフェニルジエチルアルミニウム、4-メトキシフェニルジエチルアルミニウム、2-チエニルジエチルアルミニウム、

ルミニウム、フェニルリチウム、2-メチルフェニルリチウム、4-メトキシフェニルリチウム、2-チエニルリチウム、2-ビリジルリチウム、2-フリルリチウム等の化合物を挙げることができる。

【0047】

本発明に使用される一般式（6）で表される不飽和結合を有する化合物としては、置換基を有してもよいオレフィン類、置換基を有してもよい末端アセチレン化合物、 α 位あるいは β 位に置換基を有してもよいアクリル酸エステル若しくはアクリロニトリル、ビニル基で置換されていて置換基を有してもよい（ヘテロ）アリール化合物、アルケニルボロン酸類、アルケニルボロン酸エステル類、トリアルキルアルケニルスズ類、アルケニルマグネシウムハライド類、アルケニル亜鉛ハライド類、ジアルキルアルケニルアルミニウム類およびアルケニルリチウム類が挙げられる。

具体的には、置換基を有してもよいオレフィン類としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロパン、1-ブテン、2-ブテン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ホモアリルアルコール、クロチルアルコール、クロチルアルデヒド、ビニルブチルエーテル、アリルベンゼンなどが挙げられる。

【0048】

α 位あるいは β 位に置換基を有してもよいアクリル酸エステル若しくはアクリロニトリルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸エチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリルなどが挙げられる。

ビニル基で置換されていて置換基を有してもよい（ヘテロ）アリール化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、スチレン、スチルベン、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-ビニルメトキシベンゼン、 β -メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、2-ビニルチオフェン、3-ビニルチオフェン、2-ビニルピリジン、2-ビニルフランなどが挙げられる。

【0049】

アルケニルボロン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビニルボロン酸、1-プロパン-1-イルボロン酸、1-プロパン-2-イルボロン酸、1-ブテン-1-イルボロン酸、1-ブテン-2-イルボロン酸、2-ブテン-2-イルボロン酸、1-ペンテン-1-イルボロン酸、 α -スチリルボロン酸、 β -スチリルボロン酸、1, 2-ジフェニルエテニルボロン酸、2, 2-ジフェニルエテニルボロン酸、シクロペンテニルボロン酸、シクロヘキセニルボロン酸、2-メチルシクロヘキセニルボロン酸等のボロン酸類および前記したアルケニルボロン酸類のエステル類（例えば、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ピナコールエステル等）などが挙げられる。

【0050】

トリアルキルアルケニルスズ類としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリエチルスズ、ビニルトリプロピルスズ、ビニルトリブチルスズ、1-プロパン-1-イルトリブチルスズ、1-ブテン-1-イルトリブチルスズ、1-エトキシエテニルトリブチルスズ、 α -スチリルトリブチルスズ、 β -スチリルトリブチルスズ、1, 2-ジフェニルエテニルトリブチルスズ、2, 2-ジフェニルエテニルトリブチルスズ、シクロペンテニルトリブチルスズ、シクロヘキセニルトリブチルスズ等が挙げられる。

【0051】

アルケニルマグネシウムハライド類、アルケニル亜鉛ハライド類、ジアルキルアルケニルアルミニウム類及びアルケニルリチウム類としては、特に限定されるものではないが、

ビニルマグネシウムハライド、1-プロパン-1-イルマグネシウムハライド、1-プロパン-2-イルマグネシウムハライド、1-ブテン-1-イルマグネシウムハライド、 α -スチリルマグネシウムハライド、 β -スチリルマグネシウムハライド、1, 2-ジフェニルエテニルマグネシウムハライド、2, 2-ジフェニルエテニルマグネシウムハライド、シクロペンテニルマグネシウムハライド、シクロヘキセニルマグネシウムハライド、ビニル亜鉛ハライド、1-プロパン-1-イル亜鉛ハライド、1-プロパン-2-イル亜鉛ハライド、1-ブテン-

1-イル亜鉛ハライド、 α -スチリル亜鉛ハライド、 β -スチリル亜鉛ハライド、1, 2-ジフェニルエテニルマグニシウムハライド、2, 2-ジフェニルエテニルマグニシウムハライド、シクロペンテニル亜鉛ハライド、シクロヘキセニル亜鉛ハライド、ビニルジメチルアルミニウム、ビニルジエチルアルミニウム、ビニルジプロピルアルミニウム、ビニルジイソプロピルアルミニウム、ビニルジブチルアルミニウム、ビニルジイソブチルアルミニウム、1-プロペン-1-イルジエチルアルミニウム、 β -スチリルジエチルアルミニウム、ビニルリチウム、1-プロペン-1-イルリチウム、 β -スチリルリチウム、シクロペンテニルリチウム、シクロヘキセニルリチウム等の化合物を挙げることができる。

【0052】

置換基を有しても良い末端アセチレン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、プロピン、1-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-ヘプチン、1-オクチン、フェニルアセチレン、2-プロピン-1-オール、3-ブチン-1-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、1-エチニルシクロヘキサンノール、トリメチルシリルアセチレン等が挙げられる。

【0053】

本製造方法において、ボロン酸類、トリアルキルアリールスズ類、アリールマグネシウムハライド類、アリール亜鉛ハライド類、ジアルキルアリールアルミニウム類およびアリールリチウム類は、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）1モルに対して1モル以上の範囲で反応系に存在すればよいが、未反応のボロン酸類、トリアルキルアリールスズ類、アリールマグネシウムハライド類、アリール亜鉛ハライド類、ジアルキルアリールアルミニウム類およびアリールリチウム類の回収が煩雑になることから、より好ましくは、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）1モルに対して1モル～10倍モルの範囲で反応系に存在すればよい。

【0054】

本製造方法において、置換基を有しても良い末端アセチレン化合物、 α 位あるいは β 位に置換基を有してもよいアクリル酸エステル、ビニル基で置換されていて置換基を有してもよい（ヘテロ）アリール化合物及びアクリロニトリルは、芳

香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）1モルに対して1モル以上の範囲で反応系に存在すればよいが、置換基を有しても良い末端アセチレン化合物、 α 位あるいは β 位に置換基を有してもよいアクリル酸エステル、ビニル基で置換されていて置換基を有してもよい（ヘテロ）アリール化合物及びアクリロニトリルの回収が煩雑になることから、より好ましくは、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）1モルに対して1モル～10倍モルの範囲で反応系に存在すればよい。

【0055】

本製造方法には塩基を助剤として用いることが好適であり、用いられる塩基としては無機塩及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムフェノキシド、カリウム-tert-ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムフェノキシド、リチウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、りん酸リチウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等のアルカリ金属のリン酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、メチルモルホリン、ピリジン、ピコリン等のアミン類、フッ化リチウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム等のアルカリ金属のフッ化物塩等が挙げられる。

使用される塩基の量は、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）に対し、1倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が1倍モル未満では、本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えても本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率にほとんど影響はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は

、1～5倍モルの範囲である。

【0056】

上記における不飽和化合物の製造法は、通常、反応に不活性な溶媒の存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル系有機溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラハイドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒である。

【0057】

本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことも、また加圧下でも行うことができる。

本発明は、反応温度約0℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは約20℃～200℃の範囲で行われる。

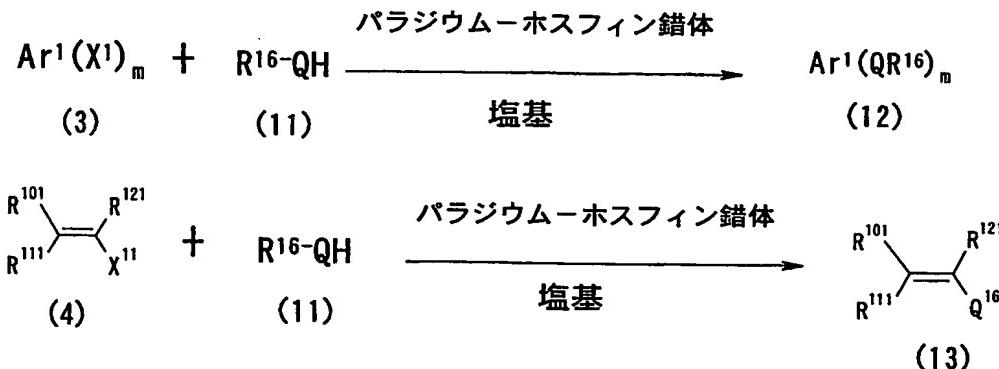
本発明における反応時間は、各々の反応及び反応温度によって一定しないが、約数分～72時間の範囲から選択すればよい。

反応終了後、反応混合物を常法によって処理することにより、目的とする化合物を得ることができる。

【0058】

更に、本発明における不飽和化合物の製造方法の一つは以下の反応である。

【化47】



【0059】

すなわち、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）と酸素あるいは窒素化合物（11）を塩基の存在下、本発明のパラジウム-ホスフィン錯体を触媒として用いることにより化合物（12）として芳香族エーテル化合物あるいは芳香族窒素化合物、または、化合物（13）としてアルケニルエーテル類あるいはアルケニル窒素化合物が得られる。

本発明に使用される一般式（3）で表される（ヘテロ）アリール化合物および一般式（4）で表される不飽和化合物としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

本発明に使用される一般式（11）で表される酸素化合物としては、置換基を有してもよいアルコール類、置換基を有してもよいフェノール類あるいは置換基を有してもよい水酸基を有する複素環化合物類が挙げられ、窒素化合物としては、第一級アミン類、第二級アミン類、アミド類あるいはイミン類が挙げられ、置換基を有してもよい（ジ）アルキルアミン類、置換基を有してもよい（ジ）アリールアミン類、置換基を有してもよい（ジ）ヘテロアリールアミン類、置換基を有してもよいアルキルアリールアミン類、置換基を有してもよいアルキルヘテロアリールアミン類、置換基を有してもよいアミド類あるいはイミン類が挙げられる。

具体的な酸素化合物としては例えば以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0060】

例えばフェノール、2-メトキシフェノール、2-*tert*-ブチルフェノール、2-メチルフェノール、2-ジメチルアミノフェノール、3-メトキシフェノール、3-*tert*-ブチルフェノール、3-メチルフェノール、3-ジメチルアミノフェノール、4-メトキシフェノール、4-*tert*-ブチルフェノール、4-メチルフェノール、4-ジメチルアミノフェノール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール等である。

また、具体的な窒素化合物としては、以下のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0061】

一級アミン類としては、例えば、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン等の脂肪族一級アミン類、アニリン、m-フルオロアニリン、p-フルオロアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2-ナフチルアミン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、3, 4-メチレンジオキシアニリン、m-キシリジン、p-キシリジン、m-フェニレンジアミン等の芳香族一級アミン類等が挙げられる。

【0062】

二級アミン類としては、特に限定するものではないが、例えば、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ホモピペラジン、N-メチルホモピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-エトキシカルボニルピペラジン、N-ベンジルピペラジン、モルホリン、2, 6-ジメチルモルホリン、ピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、3, 3-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリドン、ピロリジン、2, 5-ジメチルピロリジン、カルバゾール、インドール、インドリン、アクリドン、キナクリドン等の環状二級アミン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、芳香環に置換基を有してもよいN-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-メチルベンジルアミン、N-メチルフェネチルアミン、ジ

フェニルアミン誘導体等のような非環状二級アミン類等が挙げられる。

【0063】

イミン類としては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミン、4, 4' -ジメトキシベンゾフェノンイミン等が挙げられる。

アミド類としては、特に限定するものではないが、例えば、2-アゼチジノン(β -プロピオラクタム)、 γ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、アセトアミド、プロピオアミド、シクロヘキシリカルボキサアミド、ベンズアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルシクロヘキシリカルボキサアミド、N-メチルベンズアミド等が挙げられる。

【0064】

本製造方法において、酸素あるいは窒素化合物(11)は、芳香族化合物(3)あるいは不飽和化合物(4)1モルに対して1モル以上の範囲で反応系に存在すればよいが、未反応の酸素あるいは窒素化合物(11)の回収が煩雑になることから、より好ましくは、芳香族化合物(3)あるいは不飽和化合物(4)1モルに対して1モル～2倍モルの範囲で反応系に存在すればよい。

【0065】

本製造方法には塩基を助剤として用いることが好適であり、用いられる塩基としては、無機塩及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムフェノキシド、カリウム-tert-ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムフェノキシド、リチウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、りん酸リチウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等のアルカリ金属のリン酸塩等が挙げられる。

【0066】

使用される塩基の量は、芳香族化合物（3）あるいは不飽和化合物（4）に対し、1倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が1倍モル未満では、本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えても本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率にほとんど影響はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は、1～5倍モルの範囲である。

【0067】

上記における不飽和化合物の製造法は、通常、反応に不活性な溶媒の存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル系有機溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラハイドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒である。

【0068】

本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことも、また加圧下でも行うことができる。

本発明は、反応温度約0℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは約20℃～200℃の範囲で行われる。

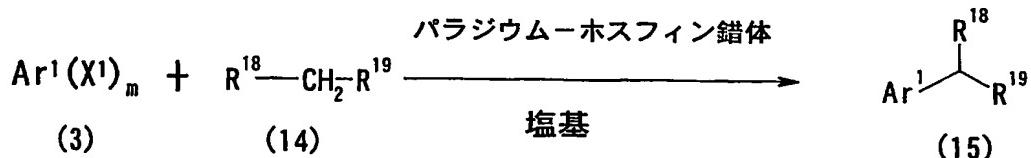
本発明における反応時間は、各々の反応及び反応温度によって一定しないが、約数分～72時間の範囲から選択すればよい。

反応終了後、反応混合物を常法によって処理することにより、目的とする化合物を得ることができる。

【0069】

更に、本発明における不飽和化合物の製造方法の一つは以下の反応である。

【化48】



【0070】

すなわち、芳香族化合物（3）とカルボニル化合物（14）を塩基の存在下、本発明のパラジウム-ホスフィン錯体を触媒として用いることにより、芳香族側鎖カルボニル化合物（15）が得られる。

本発明に使用される一般式（3）で表される（ヘテロ）アリール化合物としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

本発明に使用される一般式（14）で表されるカルボニル化合物としては、カルボニル基の α 位に、塩基の作用によりカルボアニオンを発生し得るメチレン基を有する化合物、いわゆる活性メチレン化合物が挙げられ、モノケトン類、ジケトン類、エステル類、ジエステル類、ニトリル類、アミド類が挙げられる。

具体的な化合物としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペントノン、アセトフェノン、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-tert-ブチル、酢酸フェニル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、2-フェニル酢酸エチル、コハク酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ-tert-ブチル、メチルマロン酸ジメチル、エチルマロン酸ジエチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、マロノニトリル、メチルマロノニトリル、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-エチルアセトアミド、N, N-ジフェニルアセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、 β -プロピオラクタム、N-メチル- β -プロピオラクタム、 γ -ブチロラクタムが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0071】

本製造方法において、カルボニル化合物（14）は、芳香族化合物（3）のmの数値に対して1倍モル以上の範囲で反応系に存在すればよいが、未反応のカルボニル化合物（14）の回収が煩雑になることから、より好ましくは、芳香族化合物（3）のmの数値に対して1倍モル～2倍モルの範囲で反応系に存在すればよい。

【0072】

本製造方法には塩基を助剤として用いることが好適であり、用いられる塩基としては無機塩及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムフェノキシド、カリウム-tert-ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムフェノキシド、リチウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、りん酸リチウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等のアルカリ金属のリン酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリシクロヘキシリアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のアミン類が挙げられる。

【0073】

使用される塩基の量は、芳香族化合物（3）のmの数値に対し、1倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が1倍モル未満では、本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えても、本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率にほとんど影響はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は、1～5倍モルの範囲である。

【0074】

上記における不飽和化合物の製造法は、通常、反応に不活性な溶媒の存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、

特に限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル系有機溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラハイドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒である。

[0075]

本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことも、また加圧下でも行うことができる。

本発明は、反応温度約0℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは約20℃～200℃の範囲で行われる。

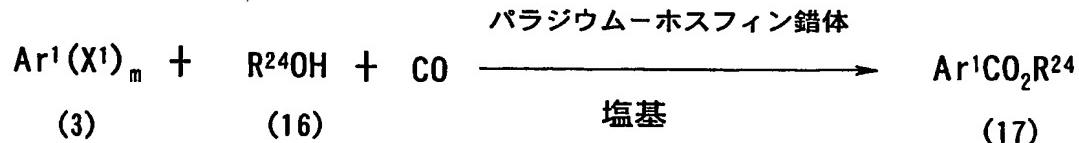
本発明における反応時間は、各々の反応及び反応温度によって一定しないが、約数分～72時間の範囲から選択すればよい。

反応終了後、反応混合物を常法によって処理することにより目的とする化合物を得ることができる。

[0076]

更に、本発明における不飽和化合物の製造方法の一つは以下の反応である。

【化 4 9】



【0077】

すなわち、芳香族化合物（3）とアルコール類（16）および一酸化炭素、塩基の存在下、本発明のパラジウム－ホスフィン錯体を触媒として用いることにより芳香族カルボン酸エステル類（17）を得ることができる。

本発明に用いられる芳香族化合物(3)としては前記と同様のものが挙げられる。

る。アルコール類（16）としては、炭素数1～4のアルコール類が挙げられ、具体的にはメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールが挙げられる。

本製造方法において、アルコール化合物（16）は、芳香族化合物（3）のmの数値に対して1倍モル以上の範囲で反応系に存在すればよいが、未反応のアルコール化合物（16）の回収が煩雑になる場合は、芳香族化合物（3）のmの数値に対して1倍モル～3倍モルの範囲で反応系に存在すればよい。

【0078】

本製造方法には塩基を助剤として用いることが好適であり、用いられる塩基としては無機塩及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムフェノキシド、カリウム-tert-ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムフェノキシド、リチウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、りん酸リチウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等のアルカリ金属のリン酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリシクロヘキシリルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のアミン類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム等のアルカリ金属の酢酸塩が挙げられる。

使用される塩基の量は、芳香族化合物（3）のmの数値に対し、1倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が1倍モル未満では、本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えても本発明の製造方法で得られる不飽和化合物の収率にほとんど影響はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は、1～5倍モルの範囲である。

【0079】

上記における不飽和化合物の製造法は、通常、反応に不活性な溶媒の存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル系有機溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラハイドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒である。

【0080】

本発明は、通常一酸化炭素の加圧下で行われる。一酸化炭素の圧力としては約0.1～30MPa、好ましくは約0.1～20MPaで行われる。

本発明は、反応温度約0℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは約20℃～200℃の範囲で行われる。

本発明における反応時間は、各々の反応及び反応温度によって一定しないが、約数分～72時間の範囲から選択すればよい。

反応終了後、反応混合物を常法によって処理することにより、目的とする化合物を得ることができる。

【0081】

本反応において触媒として用いられるパラジウム－ホスフィン錯体は、反応系内にパラジウム化合物とホスフィン化合物を加える、いわゆる *in situ* 法で生成させても触媒活性がある。

【0082】**【実施例】**

以下に実施例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

なお、実施例中において、物性の測定に用いた装置は次の通りである。

1) ^1H -NMRスペクトル：GEMINI 200型装置（バリアン社製）またはDRX-500型装置（ブルカー社製）

内部標準物質：テトラメチルシラン

2) ^{31}P -NMRスペクトル：DRX-500型装置（ブルカー社製）

外部標準物質：85質量%リン酸

3) ガスクロマトグラフィー装置：GC 353 (GL Science社製)

カラム：NB-1 (30m × 0.25mm) (GL Science社製)

内部標準物質：ビフェニル

【0083】

(実施例1) 2, 2-ジフェニル-1-(ジフェニルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

(1) 1, 1-ジブロモ-2, 2-ジフェニルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器にカリウム-tert-ブトキシド14.8g (13.2mmol)、ジフェニルエチレン13.2g (73.3mmol) およびヘキサン75mLを加えて-5℃に冷却し、ブロモホルム24.1mL (95.4mmol) をゆっくり滴下した後、同温度で30分攪拌した。反応液に水を加え有機層をトルエンで抽出した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去した。濃縮物をイソプロパノールとトルエンから再結晶化し、白色結晶の表題化合物14.4g (56%)を得た。

^1H -NMR (CDCl₃) δ 2.47 (s, 3H)、7.16~7.37 (m, 6H)、7.46~7.57 (m, 4H)

【0084】

(2) 1-ブロモ-2, 2-ジフェニル-1-メチルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に上記実施例(1)で得た1, 1-ジブロモ-2, 2-ジフェニルシクロプロパン10.6g (30.0mmol) およびTHF (テトラヒドロフラン) 120mLを加えて-70℃に冷却し、n-ブチルリチウムヘキサン溶液20.0mL (1.57M, 31.4mmol) をゆっくり滴下した後、同温度で30分攪拌した。反応液による化メチル2.1mL (33mmol)

1) を加え、30分間攪拌した後に室温まで昇温した。反応液に水を加え有機層をトルエンで抽出した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去した。濃縮物をメタノールから再結晶化し、白色結晶の表題化合物7. 28g (89%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.71 (d, J=6.3Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.97 (d, J=6.3Hz, 1H), 7.10~7.56 (m, 10H)

【0085】

(3) 2,2-ジフェニル-1-(ジフェニルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に1-ブロモ-2,2-ジフェニルシクロプロパン1.44g (5.0mmol)、マグネシウム0.134g (5.5mmol)およびTHF 10mLを加えた。その後、ヨウ素を微量加えて40℃で2時間攪拌した。冷却後、よう化銅0.961g (5.0mmol)およびクロロジフェニルホスفين 0.90mL (5.0mmol)を加えた後、40℃で20時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、ヘキサン10mLを加えて生成した結晶をろ過した。この結晶をトルエンに溶解し28%アンモニア水および食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去した。濃縮物をメタノールおよびトルエンの混合液から再結晶し、白色結晶の表題化合物0.98g (50%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.08 (d, J=2.6Hz, 3H), 1.55 (d/d, J=4.8, 9.7Hz, 1H), 2.12 (d/d, J=4.8, 15.6Hz, 1H), 7.08~7.59 (m, 20H)
³¹P-NMR (CDCl₃) δ 8.29

【0086】

(実施例2) 2,2-ジフェニル-1-(ジイソプロピルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に1-ブロモ-2,2-ジフェニルシクロプロパン1.43g (5.0mmol)、マグネシウム0.133g (5.5mmol)お

およびTHF 10 mLを加えた。その後、ヨウ素を微量加えて反応開始を確認後、40°Cで1.5時間攪拌した。冷却後、よう化銅 0.952 g (5.0 mmol) およびクロロジイソプロピルホスフィン 0.80 mL (5.0 mmol) を加えた後、40°Cで5時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、ヘキサン 20 mL を加えて生成した結晶をろ過した。この結晶をトルエンに溶解し 28% アンモニア水および食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去し、白色結晶の表題化合物 1.06 g (66%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.10~1.45 (m, 16H), 2.20~2.46 (m, 3H), 7.12~7.54 (m, 10H)
³¹P-NMR (CDCl₃) δ 22.70

【0087】

(実施例3) 2,2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に1-ブロモ-2,2-ジフェニルシクロプロパン 1.44 g (5.0 mmol)、マグネシウム 0.134 g (5.5 mmol) およびTHF 10 mLを加えた。その後、ヨウ素を微量加えて反応開始を確認後、40°Cで1時間攪拌した。冷却後、よう化銅 0.962 g (5.0 mmol)、臭化リチウム 0.567 g (6.5 mmol) およびクロロジ-tert-ブチルホスフィン 0.95 mL (5.0 mmol) を加えた後、60°Cで3時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、ヘキサン 20 mL を加えて生成した結晶をろ過した。この結晶をトルエンに溶解し 28% アンモニア水および食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去し、白色結晶の表題化合物 0.83 g (47%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.22 (d, J=11.0 Hz, 9H), 1.23~1.39 (m, 1H), 1.31 (d, J=10.6 Hz, 9H), 1.36 (d, J=1.2 Hz, 3H), 2.27 (d/d, J=5.0, 12.6 Hz, 1H), 7.00~7.49 (m, 10H)
³¹P-NMR (CDCl₃) δ 39.25

【0088】

(実施例4) 2, 2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

(1) 1-クロロ-1-メチル-2, 2-ジフェニルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に1, 1-ジクロロエタン30.0 g (303 mmol)、ジフェニルエチレン5.59 g (31.0 mmol) およびジエチルエーテル62 mLを加えて-40℃に冷却し、ブチルリチウム45 mL (1.56 M ヘキサン溶液、70.2 mmol) をゆっくり滴下した後、同温度で1時間攪拌し室温まで昇温した。反応液に水を加え有機層をトルエンで抽出した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去した。濃縮物をエタノールから再結晶化し、白色結晶の表題化合物5.91 g (78%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.57 (s, 3H)、1.67 (d, J=6.2 Hz, 1H)、1.87 (d, J=6.2 Hz, 1H)、7.10~7.33 (m, 6H)、7.37~7.55 (m, 4H)

【0089】

(2) 2, 2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパンの合成

窒素雰囲気下、反応容器に1-クロロ-1-メチル-2, 2-ジフェニルシクロプロパン2.43 g (10.0 mmol)、マグネシウム0.279 g (11.5 mmol) およびTHF 10 mLを加えた。その後、ヨウ素を微量加えて反応開始を確認後、60℃で5時間攪拌した。冷却後、よう化銅1.92 g (10.0 mmol)、臭化リチウム0.879 g (10.1 mmol) およびクロロジ-tert-ブチルホスフィン2.1 mL (11.0 mmol) を加えた後、60℃で3時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、ヘキサン20 mLを加えて生成した結晶をろ過した。この結晶をトルエンに溶解し28質量%アンモニア水および食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧下除去し、白色結晶の表題化合物0.89 g (25%)を得た。

【0090】

(実施例5) ジフェニル(4-メトキシフェニル)アミンの合成

窒素雰囲気下、反応容器にジフェニルアミン0.85 g (5.0 mmol) と

内部標準物質としてビフェニルを加えトルエン10mLで溶解した。この混合液にナトリウム-*tert*-ブトキシド0.58g(6.0mmol)、4-ブロモアニソール0.69mL(5.5mmol)、酢酸パラジウム2.8mg(0.0125mmol)、および実施例4で得た2,2-ジフェニル-1-(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン8.8mg(0.025mmol)を加えた後、100℃で3時間攪拌した。反応液を冷却し、目的とするジフェニル(4-メトキシフェニル)アミンをガスクロマトグラフィーにより定量した結果、95%の収率で目的物が生成していた。

¹H-NMR(CDC13) δ 3.80(s, 3H)、6.79~7.28(m, 14H)

【0091】

(実施例6) ジフェニル(4-メトキシフェニル)アミンの合成

窒素雰囲気下、反応容器にジフェニルアミン0.34g(2.0mmol)を加えトルエン4mLで溶解した。この混合液にナトリウム-*tert*-ブトキシド0.23g(2.4mmol)、4-クロロアニソール0.27mL(2.2mmol)、(π-アリル)パラジウムクロライド3.7mg(0.01mmol)、および実施例4で得た2,2-ジフェニル-1-(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン14.1mg(0.04mmol)を加えた後、100℃で3時間攪拌した。反応液を冷却し、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧除去した。濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、白色結晶の標題化合物0.53g(95%)を得た。

【0092】

(実施例7) N-フェニルカルバゾールの合成

窒素雰囲気下、反応容器にカルバゾール0.34g(2.0mmol)を加えキシレン4mLで溶解した。この混合液にナトリウム-*tert*-ブトキシド0.23g(2.4mmol)、プロモベンゼン0.23mL(2.2mmol)、酢酸パラジウム4.5mg(0.02mmol)、および実施例4で得た2,2-ジフェニル-1-(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン14.1mg(0.04mmol)を加えた後、120℃で3時間攪拌

した。反応液を冷却し、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧除去した。濃縮物をカラムクロマトグラフィで精製し、白色結晶のN-フェニルカルバゾール0.479g(98%、純度>99%)を得た。

¹H-NMR(CDC13) δ 7.23~7.67(m, 11H), 8.15(b r-d, J=7.6Hz, 2H)

【0093】

(実施例8) 4-メトキシビフェニルの合成

窒素雰囲気下、反応容器に4-トリフルオロメタンスルホニルオキシアニソール0.49g(1.9mmol)、フェニルボロン酸0.29g(2.4mmol)、フッ化カリウム0.24g(4.2mmol)、(π-アリル)パラジウムクロライド3.6mg(0.01mmol)、実施例4で得た2,2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン14.0mg(0.04mmol)およびトルエン4mLを加えた後、80℃で1.5時間攪拌した。反応液を冷却し、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧除去した。濃縮物をカラムクロマトグラフィで精製し、白色結晶の標題化合物0.34g(96%)を得た。

¹H-NMR(CDC13) δ 3.85(s, 3H), 6.93~7.04(m, 2H), 7.23~7.69(m, 7H)

【0094】

(実施例9) 4-メトキシビフェニルの合成

窒素雰囲気下、反応容器に4-クロロアニソール0.30g(2.1mmol)、フェニルボロン酸0.37g(3.0mmol)、リン酸カリウムn水和物0.85g、(π-アリル)パラジウムクロライド3.7mg(0.01mmol)、実施例4で得た2,2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン14.1mg(0.04mmol)およびトルエン4mLを加えた後、80℃で3時間攪拌した。反応液を冷却し、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶剤を減圧除去した。濃縮物をカラムクロマトグラフィで精製し、白色結晶の標題化合物0.35g(90%)を得た。

【0095】

(実施例10) 「2, 2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン」(π-アリル) パラジウムクロライドの合成
窒素雰囲気下、反応容器に(π-アリル) パラジウムクロライドダイマー0.183g(0.5mmol)、2, 2-ジフェニル-1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1-メチルシクロプロパン0.352g(1.0mmol)及びトルエン3mlを室温で6時間攪拌した。生成した結晶をろ過した後、乾燥し、表題化合物0.490g(91%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 1.01~1.16 (m, 1H)、1.34~1.71 (m, 10H)、1.43 (d, J=5.2Hz, 3H)、1.47 (d, J=12.8Hz, 9H)、2.28~3.10 (m, 1H)、3.35 (br-s, 1H)、3.96 (br-d, J=16.4Hz, 1H)、4.35 (br-s, 1H)、5.26 (br-s, 1H)、6.92~7.06 (m, 1H)、7.08~7.47 (m, 7H)、7.68~7.84 (m, 2H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃) δ 75.63

【0096】

【発明の効果】

本発明のホスフィン化合物は、パラジウム化合物と反応させてパラジウム-ホスフィン錯体とすることにより、不飽和化合物のカップリング反応の触媒として優れた性能を示す。

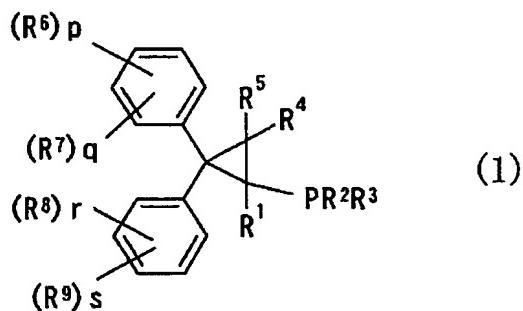
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種々有用な化合物用の新規かつ優れた触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化50】



(式中、R¹は、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁴及びR⁵は、それぞれ同一あるいは異なる場合は異なっていてもよく、水素原子、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基または置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ同一であっても異なる場合は異なっていてもよく、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、直鎖あるいは分岐していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基及び炭素数1～2のハロゲン化アルキル基を表し、R⁶とR⁷又はR⁸とR⁹が一緒になって、縮合環、トリメチレン基、テトラメチレン基又はメチレンジオキシ基を形成していてもよい。p、q、r及びsは、それぞれ0～5の整数であり、p+q及びr+sは、それぞれ0～5の範囲の整数である。)で表されるホスフィン化合物に、パラジウム化合物を作用させて製造されるパラジ

ウムー ホス フィン 錯体。

【選択図】 なし

特願 2003-037399

出願人履歴情報

識別番号 [000169466]

1. 変更年月日 1999年 3月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区蒲田五丁目37番1号
氏 名 高砂香料工業株式会社